

Laques métallifères de colorants mono-azoïques, leur procédé de fabrication et leurs applications.

Société dite : SANDOZ (S. A.) résidant en Suisse.

Demandé le 14 mai 1958, à 16<sup>h</sup> 11<sup>m</sup>, à Paris.

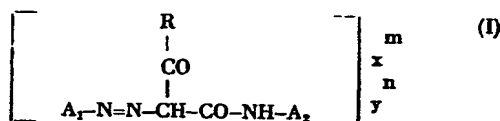
Délivré le 3 août 1959. — Publié le 21 janvier 1960.

(Demande de brevet déposée en Suisse le 16 mai 1957, au nom de la demanderesse.)

L'objet de la présente invention est un procédé permettant d'obtenir des laques métallifères à partir de colorants mono-azoïques de la série des amides de l'acide acylacétique qui comportent un ou deux groupes carboxyliques et/ou sulfoniques neutralisés par des métaux bi- ou polyvalents et ne contiennent, outre ces groupes et le groupe -CO énoisable du radical acylacétyl-aminé, aucun autre groupe hydrosolubilisant.

Le procédé de fabrication de ces nouveaux colorants pigmentaires consiste à faire réagir des sels de métaux bi- ou polyvalents sur des colorants mono-azoïques de la série des amides de l'acide acylacétique qui comportent comme seuls groupes hydrosolubilisants un ou deux groupes carboxyliques et/ou sulfoniques et le groupe -CO énoisable du radical acylacétyl-aminé.

Les colorants mono-azoïques se prêtant à la formation de laques sont surtout ceux répondant à la formule



dans laquelle

A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub> représentent des radicaux aromatiques mono- ou polynucléaires;

R représente un groupe alcoylique ou arylique;

x représente un groupe carboxylique;

y représente un groupe sulfonique et

dans laquelle m et n ont chacun la valeur 0, 1 ou 2, la somme de m + n devant être de 1 ou 2.

On obtient ces colorants mono-azoïques d'après les procédés habituels. Les composés acylacétylaminés utilisés comme composantes de copulation peuvent être des benzoylacétylaminobenzènes ou -naphtalènes ou surtout des acéto-acétylaminobenzènes ou naphtalènes. Les noyaux benzé-

niques fixés sur les groupes -NH- peuvent ne pas porter de substituants ou porter un ou plusieurs substituants comme des groupes alcoyliques ou alcoxyliques de bas poids moléculaire, en particulier des groupes méthyliques, éthyliques, méthoxyliques ou éthoxyliques, des atomes d'halogènes, tels que le brome ou le chlore, des groupes acétylaminés ou benzoylaminés.

Comme exemples on peut citer les composantes de copulation suivantes : benzoylacétylaminobenzène, 1-benzoylacétylaminobenzène-2-, -3 ou -4-méthyl-, -2-, -3- ou -4-méthoxy-, -2-, -3- ou -4-chlorobenzène, acéto-acétylaminobenzène;

1-acéto-acétylaminobenzène-2-chlorobenzène;

1-acéto-acétylaminobenzène-2-méthoxybenzène;

1-acéto-acétylaminobenzène-4-méthoxybenzène;

1-acéto-acétylaminobenzène-2-méthoxy-5-méthylbenzène;

1-acéto-acétylaminobenzène-2.4-diméthylbenzène;

1-acéto-acétylaminobenzène-2.5-diméthoxybenzène;

1-acéto-acétylaminobenzène-2-méthoxy-4-chloro-5-méthylbenzène;

1-acéto-acétylaminobenzène-2-éthoxy-4-chloro-5-méthylbenzène;

1-acéto-acétylaminobenzène-2-méthoxy-4-bromo-5-méthylbenzène;

1-acéto-acétylaminobenzène-2-éthoxy-4-bromo-5-méthylbenzène;

1-acéto-acétylaminobenzène-2-méthoxy-4-acétylaminobenzène;

1-acéto-acétylaminobenzène-2.5-diméthoxy-4-benzoylaminobenzène;

1-acéto-acétylaminobenzène-2.5-diméthoxy-4-chlorobenzène et leurs dérivés sulfonés, ainsi que les acides;

1-acéto-acétylaminobenzène-2- ou 1-benzoylacétylaminobenzène-2-, -4- ou -8-sulfonique et 2-acéto-acétylaminobenzène-2- ou 2-benzoylacétylaminobenzène-1-, -5-, -6-, -7- ou -8-sulfonique.

Les composantes de diazotation utilisées pour former les colorants mono-azoïques sont, entre autres, les acides

1-aminobenzène-2-, -3- ou -4-carboxylique;  
1-aminobenzène-2-, -3- ou -4-sulfonique, 1-amino-4-méthyl- ou -4-méthoxy- ou -4-chlorobenzène-2-sulfonique;

1-amino-4-méthyl-5-chlorobenzène-2-sulfonique;  
1-amino-4,5-dichlorobenzène-2-sulfonique;  
1-amino-4-chloro-5-méthylbenzène-2-sulfonique;  
1-amino-2,5-dichlorobenzène-4-sulfonique;  
1-amino-2-méthoxy-5-méthylbenzène-4-sulfonique;

1-amino-2,4-diméthylbenzène-6-sulfonique;  
1-aminonaphtalène-2-, -4- ou -8-sulfonique et  
2-aminonaphtalène-1-, -5-, -6-, -7- ou -8-sulfonique.

Selon l'invention, c'est le colorant mono-azoïque fini que l'on transforme en laque métallifère; cette transformation peut cependant se faire en même temps que l'élaboration du colorant mono-azoïque. Ce mode de faire constitue un autre objet de la présente invention.

En principe, tous les dérivés solubles de métaux bi- ou polyvalents dont le poids atomique est supérieur à 24 se prêtent à la transformation en laques. Ce sont, en particulier, les dérivés des métaux alcalino-terreux, de l'aluminium, du manganèse, du fer, du cobalt, du nickel, du cuivre, du zinc, du cadmium et du plomb. On emploie de préférence les sels solubles et on les applique seuls ou mélangés avec des sels d'autres métaux bi- ou polyvalents en quantité suffisante pour neutraliser les groupes carboxyliques et/ou sulfoniques présents dans le colorant. Il est préférable d'en utiliser un certain excès.

La transformation en laques se fait en dissolvant ou en mettant en suspension les colorants mono-azoïques dans l'eau. Elle peut aussi s'opérer directement dans le mélange de copulation dans lequel les colorants ont été fabriqués si on l'amène à un pH favorable, 6,5-7,5 par exemple. On ajoute cette solution ou suspension à la solution du sel métallique ou du mélange de plusieurs sels métalliques. La formation de laques peut se faire à froid, toutefois il est préférable de travailler à une température plus élevée, par exemple entre 70 et 100° et au-dessus. Le choix de la température appropriée a de l'importance car il peut avoir de l'influence sur la nuance et les solidités de la laque. Ce dernier précipite rapidement dans la solution ou suspension et est isolé par filtration.

Si l'on veut effectuer la formation de laques en même temps que la copulation, on procède à cette dernière dans un milieu rendu alcalin au moyen d'un hydroxyde du métal présent dans les laques, éventuellement en ajoutant encore un hydroxyde de métal alcalin, ou l'on mélange la solution ou la suspension de diazotation avec la solution du sel métallique utilisé pour la transformation en laque, puis on verse ce mélange dans la solution

ou la suspension de la composante de copulation. Pour terminer, on chauffe ce mélange et on isole la laque ainsi formée par filtration.

On moule le tourteau de filtration directement ou après séchage, de préférence en présence d'un agent dispersant, d'un liant ou d'un plastifiant, le transformant ainsi en une préparation prête à l'emploi.

Afin de conférer aux laques une texture fine, on aura recours, lors de la transformation en laque, à des substances surfactives, comme le savon, les alcoylaril-sulfonates, les sulfonates d'alcools gras, le savon de colophane et les émulsions grasses ou huileuses.

Il est aussi possible de préparer les laques en présence de charges comme l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de titane, le sulfate de baryum ou le sulfate de plomb.

Les laques métallifères des colorants mono-azoïques se prêtent à la coloration dans la masse du papier et des fibres artificielles, à l'impression de textiles, du cuir et du papier, à la coloration de résines synthétiques et de masses plastiques, à la coloration de vernis et d'enduits.

Dans les exemples suivants, les parties et les pourcentages s'entendent en poids et les températures, en degrés centigrades.

*Exemple 1.* — On dissout dans 3 000 parties d'eau le tourteau de filtration du colorant mono-azoïque obtenu par copulation du composé diazoïque de 22,1 parties d'acide 1-amino-5-méthyl-4-chlorobenzène-2-sulfonique avec 20,7 parties de 1-acéto-acétylamino-2-méthoxybenzène. Cette suspension, une fois neutralisée, est chauffée à 80° puis on lui ajoute dans un laps de 15 minutes environ une solution à 80° de 9 parties de chlorure de calcium anhydre dans 500 parties d'eau. On maintient la température du tout encore une heure à 80°, on isole la laque par filtration et on le sèche sous vide à 60°.

Ce laque teint le chlorure de polyvinyle dans la masse en jaune verdâtre.

Si l'on procède à la formation de laque dans d'autres conditions que celles indiquées ci-avant, par exemple à une température plus basse ou plus élevée et/ou à un autre pH, on obtient des produits analogues dont les nuances cependant diffèrent légèrement de celles des laques obtenus selon le mode opératoire décrit dans cet exemple.

La fabrication du colorant mono-azoïque se fait de la façon suivante: on dissout 22,1 parties d'acide 1-amino-5-méthyl-4-chlorobenzène-2-sulfonique dans 500 parties d'eau à l'aide de 15 parties de soude caustique à 30 %. On élimine par filtration les résidus non dissous puis on ajoute à cette solution une solution de 6,9 parties de nitrite de sodium dans 100 parties d'eau. Ce mélange est alors ajouté, à 5-6°, dans un laps de 30 minutes,

à un mélange de 25 parties d'acide chlorhydrique à 36 % et de 100 parties d'eau. Une fois cette opération terminée, on agite encore le tout pendant 2 heures à 5-6°.

En même temps, on dissout 20,7 parties de 1-acéto-acétylamino-2-méthoxybenzène dans 200 parties d'eau et 15 parties de soude caustique à 30 %, on filtre cette solution pour éliminer les résidus non dissous et on lui ajoute une solution de 50 parties d'acétate de sodium cristallisé dans 75 parties d'eau. A l'aide d'acide acétique à 10 % on rend ce mélange acide au papier de tournesol.

La suspension du composé diazoïque est alors ajoutée en 30 minutes à la solution de la composante de copulation entre 20 et 30°. On agite ce mélange pendant une nuit puis, le jour suivant, on essore le colorant mono-azoïque ainsi formé et on le lave avec de l'eau.

Pour teindre dans la masse le chlorure de polyvinyle, on travaille comme suit :

On mélange 0.1 partie du colorant pigmentaire décrit dans l'exemple 1 avec 1 partie de phtalate de dioctyle et on malaxe avec une spatule. Puis on mélange 100 parties d'une préparation comportant 60 parties de chlorure de polyvinyle, 40 parties de phtalate de dioctyle et les stabilisateurs habituels. La gélatinisation se fait entre 140 et 150° dans un laminoir pendant 10 minutes. La masse obtenue est alors pressée entre deux plaques polies à une température d'environ 140°. Il en résulte une feuille colorée en jaune verdâtre dont la teinte est extraordinairement solide à la lumière et à la migration.

*Exemple 2.* — On mélange le tourteau de filtration du colorant mono-azoïque résultant de la copulation du composé diazoïque de 22,1 parties d'acide 1-amino-5-méthyl-4-chlorobenzène-2-sulfonique avec 27,2 parties de 1-acéto-acétylamino-2,5-diméthoxy-4-chlorobenzène dans 5 000 parties d'eau; on neutralise cette suspension et on la chauffe à 95°. On lui ajoute alors en 30 minutes une solution de 9 parties de chlorure de calcium dans 500 parties d'eau. On maintient le tout encore 45 minutes à 95° puis on isole le laque par filtration, et on le sèche sous vide à 60°. Il teint le chlorure de polyvinyle dans la masse en jaune.

Le colorant mono-azoïque utilisé comme produit de départ s'obtient en procédant de la manière suivante : on diazote 22,1 parties d'acide 1-amino-5-méthyl-4-chlorobenzène-2-sulfonique d'après les données de l'exemple 1. En même temps, on dissout 27,2 parties de 1-acéto-acétylamino-2,5-diméthoxy-4-chlorobenzène dans 400 parties d'eau et 15 parties de soude caustique à 30 %, on filtre pour éliminer les résidus non dissous, on ajoute à ce filtrat une solution de 25 parties de carbonate de sodium dans 100 parties d'eau et 100 parties de pyridine et on refroidit le tout à 5°.

L'adjonction de la suspension de diazotation à la solution de la composante de copulation se fait à 5° environ en 2 heures. Le mélange est laissé toute la nuit dans un agitateur puis chauffé le lendemain à 60°. Le colorant mono-azoïque est alors isolé par filtration.

On moule 2 parties du colorant pigmentaire décrit dans le premier paragraphe de l'exemple 2 avec 100 parties d'un vernis nitro-cellulosique du commerce dans un broyeur à billes jusqu'à ce que toutes les particules aient des dimensions inférieures à 1/u. Par projection au pistolet ou par trempage on obtient avec ce laque des teintes jaunes douées de bonnes solidités à la lumière, aux solvants et à l'application d'une seconde couche de laque.

*Exemple 3.* — Si l'on remplace dans l'exemple 1 les 9 parties de chlorure de calcium anhydre utilisées pour la formation du laque par 25 parties de nitrate de plomb anhydre ou 11 parties de sulfate de manganèse anhydre ou 9 parties de sulfate d'aluminium anhydre ou 21 parties de sulfate ferreux cristallisé ou 14 parties de chlorure ferrique cristallisé ou 19 parties de sulfate de cadmium ou de cuivre cristallisé ou 21 parties de sulfate de nickel ou de cobalt cristallisé ou 9 parties de sulfate de magnésium anhydre ou 10 parties de chlorure de zinc anhydre ou 18 parties de chlorure de baryum cristallisé ou 20 parties de chlorure de strontium cristallisé, on obtient un laque dont les teintures ont la même nuance et les mêmes excellentes solidités que le laque calcique décrit dans l'exemple 1.

*Exemple 4.* — Si l'on remplace les 9 parties de chlorure de calcium anhydre de l'exemple 2 par 18 parties de chlorure de baryum cristallisé, on obtient un laque barytique jaune qui se prête à la teinture de l'acétylcellulose dans la masse.

On moule dans un broyeur à billes une mélange de 100 parties de cellite (acétylcellulose ayant une teneur de 54-55 % en acide acétique libérable), 400 parties d'acétone et 1 partie du colorant pigmentaire décrit dans l'exemple 4 jusqu'à ce qu'un examen microscopique du film formé lorsqu'on verse une partie de cette préparation sur une plaque de verre ne permette plus de déceler des particules plus grandes que 1/u. Par filage, on obtient un fil jaune dont la nuance est extrêmement solide à la lumière et résiste aux traitements habituels sans diminution d'intensité. La teinture est douée en particulier d'une très bonne solidité au lavage, à la sueur, aux gaz de combustion, à la surteinture, à l'hydrosulfite, à l'acide oxalique, au blanchiment aux peroxydes, au blanchiment alcalin au chlore et au nettoyage à sec.

*Exemple 5.* — On mélange le tourteau de filtration du colorant mono-azoïque obtenu par copulation du composé diazoïque de 22,3 parties d'acide 2-amino-naphtalène-1-sulfonique avec 27,2

parties de 1-acéto-acétylamino-2.5-diméthoxy-4-chlorobenzène avec 3 000 parties d'eau en présence de 5 parties d'un sulfonate d'alcool gras. On chauffe cette suspension à 75° et on lui ajoute en 20 minutes une solution de 4 parties de chlorure de calcium anhydre et 7 parties de chlorure de baryum cristallisé dans 500 parties d'eau à 75°. On agite le tout encore une heure à 85°, on isole le colorant par filtration, on le lave avec de l'eau et on le sèche sous vide à 60°.

Ce laque teint le chlorure de polyvinyle en nuances jaune solides à la lumière et à la migration.

On colore une encre d'imprimerie de la façon suivante :

On empâte 1 partie du colorant obtenu d'après les données du premier paragraphe de l'exemple 5

et 5 parties d'hydrate d'aluminium dans un broyeur à trois cylindres avec suffisamment de vernis à l'huile de lin pour qu'il en résulte une encre d'imprimerie possédant la consistance désirée. Cette encre permet d'obtenir sur papier des impressions jaunes très solides à la lumière et à la surimpression.

Dans le tableau suivant, d'autres laques sont indiquées que l'on peut obtenir d'après les données précédentes. Ils sont caractérisés par les composantes de diazotation et de copulation, ainsi que par les métaux utilisés. Les laques de Mg, Ca, Sr, Ba, Ni, Zn, Cd, Pb, Al, Co, Mn, Cu et Fe colorent le chlorure de polyvinyle en nuances jaune verdâtre très solides à la lumière et à la migration.

Numéro de l'exemple	Composante de diazotation	Composante de copulation	Métaux employés
6	Acide 1-aminobenzène-2-carboxylique.	1-acéto-acétyl-amino-2.5-diméthoxy-4-chlorobenzène.	Mg, Sr, Ca, Ba, Zn, Pb, Mn, Cd.
7	Acide 1-aminobenzène-3-carboxylique.	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>
8	Acide 1-aminobenzène-4-carboxylique.	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>
9	Acide 1-aminobenzène-2-sulfonique.	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>
10	Acide 1-aminobenzène-3-sulfonique.	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>
11	Acide 1-aminobenzène-4-sulfonique.	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>
12	Acide 1-amino-4-méthylbenzène-2-sulfonique.	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>
13	Acide 1-amino-4-méthyl-5-chlorobenzène-2-sulfonique.	<i>Idem.</i>	Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb, Cd, Mn, Ni, Co, Al, Fe, Cu.
14	Acide 1-amino-4.5-dichlorobenzène-2-sulfonique.	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>
15	Acide 1-amino-2.5-dichlorobenzène-4-sulfonique.	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>
16	Acide 1-aminonaphtalène-2-sulfonique.	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>
17	Acide 1-aminobenzène-2-carboxylique.	1-acéto-acétyl-amino-2-méthoxy-benzène.	Ca, Ba, Pb, Mn, Zn.
18	Acide 1-aminobenzène-3-carboxylique.	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>
19	Acide 1-aminobenzène-4-carboxylique.	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>
20	Acide 1-aminobenzène-2-sulfonique.	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>
21	Acide 1-aminobenzène-3-sulfonique.	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>
22	Acide 1-aminobenzène-4-sulfonique.	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>
23	Acide 1-amino-4-méthylbenzène-2-sulfonique.	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>
24	Acide 1-amino-4-méthyl-5-chlorobenzène-2-sulfonique.	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>
25	Acide 1-amino-4-chloro-5-méthylbenzène-2-sulfonique.	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>
26	Acide 1-amino-4.5-dichlorobenzène-2-sulfonique.	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>
27	Acide 1-amino-2.5-dichlorobenzène-4-sulfonique.	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>

Numéro de l'exemple	Composante de diazotation	Composante de copulation	Métaux employés
28	Acide 2-aminonaphtalène-1-sulfonique.	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>
29	Acide 1-aminobenzène-2-sulfonique.	1-acéto-acétyl-aminonaphtalène.	Mg, Ca, Cd, Ba, Pb, Mn.
30	<i>Idem.</i>	2-acéto-acétyl-aminonaphtalène.	<i>Idem.</i>
31	<i>Idem.</i>	1-acéto-acétyl-aminobenzène.	Ca, Sr, Ba, Pb, Mn, Zn, Al.
32	Acide 1-amino-4-méthyl-5-chlorobenzène-2-sulfonique.	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>
33	<i>Idem.</i>	1-acéto-acétyl-aminonaphtalène.	Ca, Ba, Pb, Mn, Zn, Ni.
34	Acide 1-amino-4-méthyl-5-chlorobenzène-2-sulfonique.	1-acéto-acétyl-amino-4-chlorobenzène.	<i>Idem.</i>
35	<i>Idem.</i>	Acide 1-acéto-acétyl-aminobenzène-2-carboxylique.	<i>Idem.</i>
36	1-amino-2-méthyl-4-chlorobenzène.	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>
37	<i>Idem.</i>	Acide 1-acéto-acétyl-aminobenzène-4-sulfonique.	<i>Idem.</i>
38	Acide 1-aminobenzène-2-sulfonique.	1-benzoylacétyl-aminobenzène.	<i>Idem.</i>
39	Acide 1-amino-4-méthoxybenzène-2-sulfonique.	<i>Idem.</i>	<i>Idem.</i>
40	Acide 1-amino-4-chlorobenzène-2-sulfonique.	Acide 1-benzoylacétylaminonaphtalène-4-sulfonique.	<i>Idem.</i>
41	Acide 1-amino-2,4-diméthylbenzène-6-sulfonique.	Acide 1-acéto-acétylaminonaphtalène-8-sulfonique.	<i>Idem.</i>
42	Acide 1-aminonaphtalène-8-sulfonique.	1-acéto-acétylamino-2-chlorobenzène.	<i>Idem.</i>

Les laques possèdent une excellente solidité à la lumière, une bonne solidité à la migration dans le chlorure de polyvinyle contenant des plastifiants et une bonne résistance à la chaleur dans le chlorure de polyvinyle et d'autres plastiques. De plus ils se prêtent à l'application d'une seconde couche de laque et à la fabrication de vernis séchant au four et sont pratiquement insolubles dans les solvants employés par l'industrie des laques et l'impression.

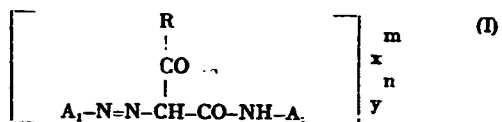
#### RÉSUMÉ

La présente invention comprend notamment :

1° A titre de produits industriels nouveaux :

a. Les laques métallifères obtenus à partir de colorants mono-azoïques de la série des amides de l'acide acylacétique qui comportent un deux groupes carboxyliques et/ou sulfoniques neutralisés par des métaux bi- ou polyvalents et ne contiennent, outre ces groupes et le groupe -CO éno-lisable du radical acylacétyl-aminé, aucun autre groupe hydrosolubilisant :

b. En particulier, les laques métallifères des colorants mono-azoïques répondant à la formule



dans laquelle

A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub> représentent des radicaux aromatiques mono- ou polynucléaires;

R représente un groupe alcoylique ou arylique;

x représente un groupe carboxylique;

y représente un groupe sulfonique et

dans laquelle m et n ont chacun la valeur 0, 1 ou 2, la somme de m + n devant être de 1 ou 2;

c. Les matières teintes au moyen des laques spécifiées sous a et b.

2° Un procédé de fabrication des laques spécifiés sous 1° a et b qui consiste à faire réagir des sels de métaux bi- ou polyvalents sur des colorants mono-azoïques de la série des amides de l'acide acylacétique qui comportent comme seuls groupes hydrosolubilisants un ou deux groupes carboxyliques et/ou sulfoniques et le groupe -CO éno-lisable du radical acylacétylaminé.

3° Des modes d'exécution du procédé spécifié sous 2° comprenant les particularités suivantes prises séparément ou selon les diverses combinaisons possibles :

a. On dissout ou suspend les colorants mono-azoïques dans l'eau et on ajoute la solution du sel métallique ou du mélange de sels métalliques à froid ou à une température plus élevée;

b. On effectue la formation des laques dans le mélange de copulation ajusté à un pH approprié, à froid ou à une température plus élevée.

[1.203.865]

— 6 —

4° L'application des colorants spécifiés sous 1°  
*a* et *b* à la coloration dans la masse du papier  
et des fibres artificielles, à l'impression de tex-  
tiles, de cuir et de papier, à la coloration de ré-

sines synthétiques et de masses plastiques, à la  
coloration de vernis et d'enduits ainsi que les  
applications des matières teintes spécifiées sous  
1° *c* dans l'industrie.

Société dite : SANDOZ (S. A.).

Par procuration :

J. GASANOVA (Cabinet ARMENGAUD jeune).

---

Pour la vente des fascicules, s'adresser à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention, Paris (15').

---